

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



D1

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : B05D 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50178 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00837 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)  (30) Prioritätsdaten: 199 08 001.1 25. Februar 1999 (25.02.99) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CAMPBELL, Donald [US/US]; 1211 Maxfield Lake Road, Hartland, MI 48353 (US). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44a, D-48163 Münster (DE). FARWICK, Thomas [DE/DE]; Sandbreide 9a, D-48727 Billerbeck (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, D-48308 Senden (DE).  (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: HIGHLY SCRATCH-RESISTANT MULTILAYER COAT, METHOD FOR PRODUCING AND USE OF THE SAME (54) Bezeichnung: HOCHKRAZTFESTE MEHRSCHICHTLACKIERUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a highly scratch-resistant multilayer coat on an optionally primed substrate, comprising the following layers which are superimposed on one another in the following sequence (A) a base coat layer (B) a first clear lacquer layer as an intermediate layer and (C) a second clear lacquer layer as the top layer. The multilayer coat is characterised in that the second clear lacquer layer (C) can be produced from a coating material (C) which contains (C1) at least one oligomer and/or polymer, comprising at least one lateral carbamate group and/or allophanate group (c11), in particular, comprising a carbamate group (C11) of the formula: <math>-O-(CO)-NH_2</math>; <math>-O-(CO)-NH-(CO)-NH_2</math> and (C2) at least one cross-linking agent which contains at least 2 functional groups (c21) that undergo cross-linking reactions with the carbamate group and/or allophanate group (c11). The invention also relates to a method for producing highly scratch-resistant multilayer coats.</p> (57) Zusammenfassung <p>Hochkratzfeste Mehrschichtlackierung auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat, enthaltend in dieser Reihenfolge übereinander liegend (A) eine Basislackschicht, (B) eine erste Klarlackschicht als Zwischenschicht und (C) eine zweite Klarlackschicht als oberste Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Klarlackschicht (C) herstellbar ist aus einem Beschichtungsstoff (C), enthaltend (C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11), insbesondere Carbamatgruppe (C11), der Formeln: <math>-O-(CO)-NH_2</math>; <math>-O-(CO)-NH-(CO)-NH_2</math> und (C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11) Vernetzungsreaktionen eingehen; sowie ein Verfahren zur Herstellung hochkratzfester Mehrschichtlackierungen.</p>			

# *LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Hochkratzfeste Mehrschichtlackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue hochkratzfeste Mehrschichtlackierung  
5 enthaltend einen Mehrschicht-Klarlack. Des weiteren betrifft die vorliegende  
Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung hochkratzfester  
Mehrschichtlackierungen, welches auf dem Naß-in-naß-Verfahren beruht. Nicht  
zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen hochkratzfesten  
Mehrschichtlackierungen insbesondere in der Automobilserienlackierung und der  
10 industriellen Lackierung.

Die Anforderungen an die Beständigkeit von Decklacken, welche der Witterung,  
insbesondere der Sonneneinstrahlung und dem sauren Regen, ausgesetzt sind und  
zudem auch noch häufiger mechanischer Beanspruchung, insbesondere durch  
15 Waschbürstenreinigungsanlagen, werden stetig höher. Dies gilt ganz besonders für  
die Fahrzeuglackierungen, welche diese Anforderungen erfüllen und zusätzlich noch  
höchste optische Ansprüche an Glanz, Oberflächenglätte und Farbe befriedigen  
müssen.

20 Bisher wurde dieses Problem dadurch gelöst, daß entsprechend den gestiegenen  
Anforderungen an die Umweltverträglichkeit eine im wesentlichen aus wäßrigen  
Beschichtungsstoffen aufgebaute Mehrschichtlackierung auf die Substrate appliziert  
wird. Im Falle von Metallsubstraten wird diese bekanntermaßen aus einem wäßrigen  
Elektrotauchlack, einem Wasserfüller, einem Wasserbasislack und einem  
25 lösemittelhaltigen Klarlack hergestellt. Der Elektrotauchlack und der Wasserfüller  
werden jeweils nach ihrer Applikation eingebrannt und bilden dann die Grundierung.  
Hierauf wird der Wasserbasislack appliziert und zwischengetrocknet. Auf diese noch  
nicht ausgehärtete Schicht wird der Klarlack aufgetragen, wonach die beiden  
Schichten gemeinsam gehärtet werden (Naß-in-naß-Verfahren). Werden Kunststoffe

als Substrate verwendet, werden bekanntermaßen an Stelle der Elektrotauchlacke Hydrogrundierungen angewandt.

Das Naß-in-naß-Verfahren für die Herstellung von mehrschichtigen  
5 Decklackierungen ist beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,639,147, DE-A-3  
3 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-0 260 447,  
DE-A-39 03 804, EP-A-0 320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-0  
297 576, EP-A-0 069 936, EP-A-0 089 497, EP-A-0 195 931, EP-A-0228 003,  
EP-A-0 038 127 und DE-A-28 18 100 beschrieben.

10

Für das optische oder visuelle Erscheinungsbild und die Witterungsbeständigkeit sind  
vor allem die beiden obersten Schichten der Mehrschichtlackierungen verantwortlich.  
So gibt der Wasserbasislack der Mehrschichtlackierung die Farbe und/oder optischen  
Effekte wie Metallic-Effekte oder Interferenzeffekte, während der Klarlack neben  
15 der Kratz- und Etchbeständigkeit, d. h. die Beständigkeit gegen umweltbedingte  
schädigende Substanzen, für das sogenannte Appearance, d. h. der Glanz, die Brillanz  
und der Verlauf, sorgt. Wasserbasislack und Klarlack müssen hierbei sehr fein  
aufeinander abgestimmt sein, um einen Verbund mit dem gewünschten vorteilhaften  
Eigenschaftsprofil zu liefern.

20

Wasserbasislacke sowie die entsprechenden Lackierungen, welche diesen  
Anforderungen im wesentlichen gerecht werden, sind aus den Patentschriften EP-A-0  
089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0  
523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-  
25 A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148,  
EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543  
817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649  
865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0

669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

Diese Wasserbasislacke enthalten vor allem anionisch stabilisierte Polyurethane, wobei als Neutralisationsmittel mehrfach funktionelle Amine und/oder Aminoalkohole, wie Triethylamin, Methylethanolamin und/oder Dimethylethanolamin Verwendung finden.

Die lösemittelhaltigen Klarlacke sind üblicherweise Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 beschrieben werden.

Zwar erhält man auf diesem Wege Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen, indes sind die Einkomponenten(1K)-Klarlacke oftmals nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht genügend abriebfest sind.

Es hat außerdem nicht an Versuchen gefehlt, diesen Problemen durch Verwendung von Pulverklarlacken, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 bekannt sind, von Pulverslurry-Klarlacken, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-196 13 547 bekannt sind, oder von UV-härtbaren Klarlacken, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 beschrieben werden, Herr zu werden. Indes handelt man sich dann u. U. andere Nachteile ein, wie etwa eine nicht völlig befriedigende Zwischenschichthaftung, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären.

Aus den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142 sind Beschichtungsstoffe bekannt, welche mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe der Formel:



und mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen, welche mit der Carbamatgruppe Vernetzungsreaktionen eingehen, enthalten. Diese bekannten Beschichtungsmittel liefern Klarlacke, welche eine außerordentlich hohe Kratzfestigkeit und Etchbeständigkeit aufweisen. Als Vernetzungsmittel werden vor allem hochveretherte Melaminformaldehydharze angewandt. Die Vernetzung selbst ist säurekatalysiert, wobei als Katalysatoren bevorzugt starke Protonensäuren, insbesondere Sulfonsäuren, welche i. d. R. mit Aminen blockiert sind, verwendet werden.

Indes können diese vorteilhaften Beschichtungsstoffe nicht gemeinsam mit den vorstehend genannten Wasserbasislacken zum Aufbau von Mehrschichtlackierungen verwendet werden, weil es hierbei häufig in der Klarlackschicht zu Oberflächenstörungen durch den sogenannten Schrumpfeffekt (wrinkling) kommt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Mehrschichtlackierung bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern neben einem hervorragenden optischen Eigenschaftsprofil bzw. einer hervorragenden Appearance eine hohe Kratzfestigkeit und Etchbeständigkeit aufweist, wobei Oberflächenstörungen nicht länger auftreten. Außerdem war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von

Mehrschichtlackierungen bereitzustellen, welches in einfacher Weise sicher und zuverlässig die neuen Mehrschichtlackierungen liefert.

Demgemäß wurde die neue hochkratzfeste Mehrschichtlackierung auf einem  
5 gegebenenfalls grundierten Substrat gefunden, welche

(A) eine Basislackschicht,

(B) eine erste Klarlackschicht als Zwischenschicht und

10

(C) eine zweite Klarlackschicht als oberste Schicht,

in dieser Reihenfolge übereinander liegend enthält und welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die zweite Klarlackschicht (C) herstellbar ist aus einem  
15 Beschichtungsstoff (C), enthaltend

(C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11), insbesondere Carbamatgruppe (c11), der Formeln:

20



und

25 (C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11) Vernetzungsreaktionen eingehen.

Im folgenden wird die neue hochkratzfeste Mehrschichtlackierung als „erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten Mehrschichtlackierung, das mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- (I) Applikation eines Basislacks (A) auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,
- 10 (II) Zwischentrocknen des applizierten Basislacks (A),
- (III) Applikation eines ersten Klarlacks (B)
- (IV) gemeinsames Aushärten der in den Verfahrensschritten (I) und (III)  
15 applizierten Schichten (A) und (B) (Naß-in-naß-Verfahren);

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (V) auf die im Verfahrensschritt (IV) ausgehärtete Klarlackschicht (B) eine  
20 stofflich hiervon verschiedene zweite Klarlackschicht (C), enthaltend

(C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11) insbesondere Carbamatgruppe (c11), der Formeln:

25



und



(C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe Vernetzungsreaktionen eingehen;

5

appliziert und

(VI) ausgehärtet wird.

10

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten Mehrschichtlackierung der Kürze halber als „erstes erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

15 Desweiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten Mehrschichtlackierung, das mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

(I) Applikation eines Basislacks (A) auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,

20

(II) Zwischentrocknen des applizierten Basislacks (A) und

(III) Applikation eines ersten Klarlacks (B);

25 gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

(IV) der applizierte Klarlack (B) zwischengetrocknet wird und

(V) auf die zwischengetrocknete Klarlackschicht (B) die stofflich hiervon verschiedene zweite Klarlackschicht (C) aufgetragen wird, wonach

(VI) die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam eingebrannt werden.

5

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, welche der vorliegenden Erfindung zugrundeliegt, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es  
10 überraschend, daß trotz des Mehrschichtaufbaus des Klarlacks keine Probleme der Zwischenschichthaftung auftreten.

Der erfindungswesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ist die zweite Klarlackschicht (C).

15

Sie ist herstellbar aus einem Beschichtungsstoff (C), welche als erste wesentliche Komponente mindestens ein Oligomer und/oder Polymer (C1) mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11), insbesondere Carbamatgruppe (c11) der Formeln:

20



enthält.

25 Als oligomere und/oder polymere (C1) kommen grundsätzlich alle üblichen und bekannten Oligomere oder Polymere in Betracht. Beispiele geeigneter Oligomere und Polymere sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten

Monomeren, insbesondere Poly(meth)acrylate, sowie Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Copolymerisate von  
5 ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Poly(meth)acrylate, besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

Die Einführung der Carbamatgruppe (c11) kann durch den Einbau von Monomeren, welche diese Gruppen (c11) enthalten, erfolgen. Beispiele geeigneter Monomere  
10 dieser Art sind ethylenisch ungesättigte Monomere, welche eine Carbamatgruppe oder eine Allophanatgruppe (c11) enthalten.

Beispiele geeigneter ethylenisch ungesättigter Monomere, welche eine Carbamatgruppe (c11) enthalten, werden in den Patentschriften US-A- 3,479,328,  
15 US-A-3,674,838, US-A- 4,126,747, US-A- 4,279,833 oder US-A-4,340,497 beschrieben.

Die Einführung der Carbamatgruppe (c11) kann aber auch durch polymeranaloge Reaktionen in die Oligomeren und/oder Polymeren (C1) eingeführt werden.  
20 Beispiele geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US-A- 4,758,632, US-A-4,301,257 oder US-A- 2,979,514 bekannt.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt zu verwendende Poly(meth)acrylate (C1) sind aus den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-  
25 5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142 bekannt.

Zur Einführung von Allophanatgruppen (c11) werden Oligomere und Polymere, welche mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei primäre und/oder sekundäre, insbesondere aber primäre, Hydroxylgruppen aufweisen, mit Allophansäurealkyl- und arylestern bei 30 bis 200 °C, vorzugsweise 50 bis 160 °C, besonders bevorzugt 60 bis 150 °C und insbesondere 80 bis 140 °C transallophanatisiert. Die Reaktion wird in Lösung oder in Masse, vorzugsweise in Lösung durchgeführt. Es empfiehlt sich, dem Reaktionsgemisch übliche und bekannte Inhibitoren wie Trialkylphosphite, insbesondere Triisodecylphosphit, zuzusetzen. Außerdem ist es von Vorteil, übliche und bekannte Umesterungskatalysatoren wie Zinnverbindungen, insbesondere Dibutylzinndioxid, zu verwenden.

Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender Allophanate sind Allophansäuremethyl-, Allophansäureethyl-, Allophansäurepropyl-, Allophansäurebutyl-, Allophansäurepentylester oder Allophansäurephenylester, von denen Allophansäuremethyl- und Allophansäureethylester besonders vorteilhaft sind und deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Oligomere und Polymere, welche mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei primäre und/oder sekundäre, insbesondere aber primäre, Hydroxylgruppen aufweisen, kommen vorzugsweise lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Poly(meth)acrylate, sowie Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, Polyharnstoffe, oligomere Polyole, welche aus Oligomeren, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; oder aliphatische

Polyole in Betracht, von denen die Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere die Poly(meth)acrylate, besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

- 5 Neben dem Hydroxylgruppen können die genannten Oligomere und Polymere noch andere funktionelle Gruppen wie Acryloyl-, Ether-, Amid-, Imid-, Thio-, Carbonat- oder Epoxidgruppen enthalten.

- Die zweite wesentliche Komponente des erfindungsgemäß zu verwendenden  
10 Beschichtungsstoffs (B) ist das Vernetzungsmittel (C2).

- Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C2) sind Aminoplastharze, insbesondere Melaminformaldehydharze, Polysiloxane, Verbindungen mit mindestens einer cyclischen Carbonatgruppe und/oder Polyanhydride, insbesondere aber  
15 Aminoplastharze.

- Hierbei kann jedes für Decklacke oder transparente Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen (C2) verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in  
20 Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and  
25 Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Beispiele geeigneter Siloxane (C2) sind Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe wie Trimethoxysiloxan.

Ein Beispiel eines geeigneten Polyanhydrids (C2) ist Polysuccinsäureanhydrid.

Als weitere wesentliche Komponente enthält der erfindungsgemäß zu verwendende  
5 Beschichtungsstoff (C) mindestens eine gegebenenfalls blockierte Säure als Vernetzungskatalysator (C 3).

Beispiele geeigneter Vernetzungskatalysatoren (C3) sind p-Toluolsulfonsäure, Dinonylnaphthalindisulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure oder saure  
10 Phosphorsäureester. Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungskatalysatoren (C 3) gehen aus der Patentschrift US-A- 5,605,965 hervor. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind Amine.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff (C) kann mindestens eine  
15 Verbindung (C4) mit mindestens einer Epoxidgruppe enthalten. Vorteilhafterweise handelt es sich hier bei um ein Oligomer oder Polymer mit seitenständigen Epoxidgruppen. Beispiele geeigneter Oligomere oder Polymere entstammen den vorstehend genannten Polymerklassen. Besonders bevorzugt werden Poly(meth)acrylate mit seitenständigen Epoxidgruppen verwendet. Die Verbindungen  
20 (C4) können vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 15, bevorzugt 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt des Beschichtungsstoffs (C), angewandt werden.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff (C) übliche und bekannte Lösemittel  
25 (C5) und/oder Additive (C6) enthalten.

Beispiele geeigneter Lösemittel (C5) sind Ester wie Butylacetat oder Methyloctoatisomere (Exxate®) oder aromatische Lösemittelgemische wie Solvesso®.

- 5 Beispiele geeigneter Additive (C6) sind UV-Absorber; Radikalfänger; Rheologiemittel; Kieselsäuren; reaktive und inerte Nanonpartikel wie sie beispielsweise in der Patentschrift EP-A-0 832 947 beschrieben werden; kolloidale Metallhydroxide, welche blockierte Isocyanatgruppen aufweisen, wie sie beispielsweise in der Patentschrift EP-A-0 872 500 beschrieben werden;
- 10 Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Verlaufmittel oder filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate. Wesentlich ist, daß diese Additive (C6) die Transparenz und anderen besonderen vorteilhaften Eigenschaften der Klarlackschicht (C) nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren und verbessern. Weitere Beispiele geeigneter Additive (C6) gehen aus der
- 15 Patentschrift US-A-5,605,695 hervor.

- Die Zusammensetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe (C), d. h. das mengenmäßige Verhältnis ihrer Komponenten, kann breit variieren und richtet sich nach dem Eigenschaftsprofil der Klarlackschicht (C) und seiner
- 20 Abstimmung auf das Eigenschaftsprofil der Klarlackschicht (B). Der Fachmann kann geeignete Zusammensetzungen aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln, wobei ihm der Stand der Technik als Richtschnur dienen kann. Im allgemeinen empfiehlt es sich, die in den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211,
- 25 WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142 offenbarten Mengenverhältnisse zu wählen.

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs (C) aus seinen Komponenten weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Dissolvern.

- 5 Der zweite wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ist die erste Klarlackschicht (B).

Erfindungsgemäß kommen für deren Herstellung sämtliche Beschichtungsstoffe (B) in Betracht, welche nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf Basislacke (A), insbesondere  
10 Wasserbasislacke (A), appliziert werden können.

Die erste wesentliche Komponente des Beschichtungsstoffs (B) ist mindestens ein Bindemittel (B1).

- 15 Beispiele geeigneter Bindemittel (B1) entstammen den vorstehend genannten Polymerklassen und werden beispielsweise in den Patentschriften EP-A- 0 832 947, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460, WO 92/22615, DE-A- 42 22 194, DE-A-196 13 547, EP-A- 0 540 884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 beschrieben.

20

Wenn die Beschichtungsstoffe (B) zusätzlich oder alleine mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbar sein sollen, enthalten sie Bindemittel (B1), welche mit aktinischer Strahlung, härtbar sind.

- 25 Als Bindemittel (B1) dieser Art kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbaren, oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsstoffe verwendet



werden. Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsstoffe enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel (B1), insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer.

5

Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel (B1) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (B1) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

10

Die Bindemittel (B1) enthalten funktionelle Gruppen (b11), welche mit den funktionellen Gruppen (b21) der Vernetzungsmittel (B2) Vernetzungsreaktionen eingehen (Prinzip der komplementären Gruppen).

15

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (b11) sind Thio-, Amino-, Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy- oder (Meth)acrylatgruppen.

20

Die zweite wesentliche Komponente des Beschichtungsstoffs (B) ist mindestens ein Vernetzungsmittel. Dieses enthält funktionelle Gruppen (b21), welche mit den funktionellen Gruppen (b11) der Bindemittel (B1) Vernetzungsreaktionen eingehen (Prinzip der komplementären Gruppen).

25

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (b21) sind Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-,

Amino-, Hydroxy- oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (b11) und (b21), welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  stehen für gleiche oder verschiedene aliphatischen Reste oder sind mit einander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

**Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (b11) und (b21) in**

15

Bindemittel (B1) und Vernetzungsmittel (B2)

oder

Vernetzungsmittel (B2) und Bindemittel (B1)

20

-SH

-C(O)-OH

-NH<sub>2</sub>

-C(O)-O-C(O)-

-OH

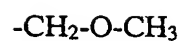
-NCO

25

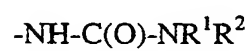
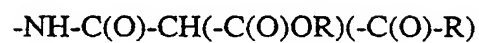
-NH-C(O)-OR

-CH<sub>2</sub>-OH

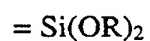
17



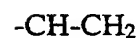
5



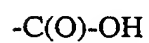
10



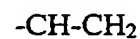
O



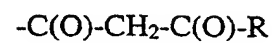
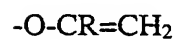
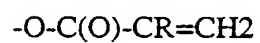
15



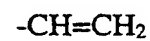
O



20

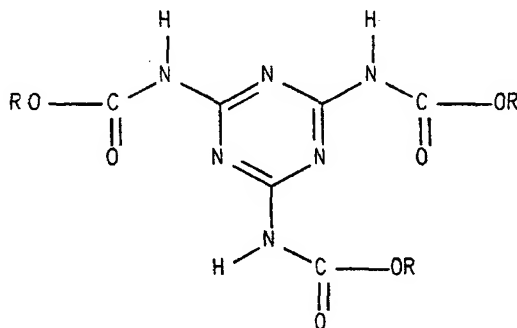


25



Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B2) sind die vorstehend genannten Vernetzungsmittel (C2). Diese Vernetzungsmittel (B2) werden vor allem in Einkomponenten (1K)-Klarlacken angewandt.

- 5 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B2) für diesen Verwendungszweck sind Polyepoxide (b21), insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide (B2) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol®  
 10 der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).
- 15 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B2) für diesen Verwendungszweck sind Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der Formel: in



- 20 Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (b21) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577

beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester  
5 und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B1) für diesen Verwendungszweck  
10 sind die nachstehend beschriebenen Polyisocyanate (B2), deren freien Isocyanatgruppen mit geeigneten Blockierungsmitteln blockiert sind.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel:

15

i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

20 ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;

iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;

25

iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether,

Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether,  
Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure,  
Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol,  
Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-  
5 Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

10 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;

vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;

15 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;

20 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;

x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

25 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;

xii) Imine wie Ethylenimin;

- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 5   xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 10   xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.
- 15   Wird der Beschichtungsstoff (B) als Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlack ausgelegt, können Vernetzungsmittel (B2) von höherer Reaktivität verwendet werden, welche bereits unter 100 °C, vorzugsweise unter 80 °C, Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beschichtungsstoffe (B)
- 20   dieser Art wird man dann wählen, wenn die Substrate durch hohe Einbrenntemperaturen nicht belastet werden dürfen und/oder wenn aufgrund der physikalischen Vernetzung des Basislacks (A) grundsätzlich keine hohen Einbrenntemperaturen notwendig sind.
- 25   Beispiele geeigneter reaktiver Vernetzungsmittel (B2) sind die vorstehend beschriebenen Polyepoxide.

Weitere Beispiele geeigneter reaktiver Vernetzungsmittel (B2) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate (B2) mit 2 bis 5  
5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der Komponenten vorgesehen ist – insbesondere 500 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten (B2) noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben  
10 werden, um so die Einarbeitbarkeit des Polyisocyanats (B2) zu verbessern und gegebenenfalls seine Viskosität auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate (B2) sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate (B2) in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder  
15 hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate (B2) sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie,  
20 Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere (B2), die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

25 Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate (b21) sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate (B2) werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit



Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate (b21), insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-  
5 4,4'-diisocyanat, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan; oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-  
10 Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder  
15 Mischungen aus diesen Polyisocyanaten (B2) eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten (B2) auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung  
20 von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff (B) übliche und bekannte Lösemittel (B3) enthalten. Beispiele geeigneter Lösemittel (B3) sind die vorstehend  
25 beschriebenen Lösemittel (C5).

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff (B) übliche und bekannte Additive (B4) in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Additive (B4) sind die vorstehend

beschriebenen Additive (C6). Ist der Beschichtungsstoff (B) mit aktinischer Strahlung härter, kann er außerdem noch übliche und bekannte Photoinitiatoren als Additive (B4) enthalten.

- 5 Der Beschichtungsstoff (B) kann als lösemittelhaltiger Spritzlack vorliegen.

Der Beschichtungsstoff (B) kann indes auch ein Pulverklarlack sein. Zu diesem Zweck werden die Komponenten (B1) und (B2) sowie gegebenenfalls (B3) und (B4) so ausgewählt, daß der resultierende Pulverklarlack (B) fest ist und vor der  
10 Aushärtung verfilmt.

Der Beschichtungsstoff (B) kann indes auch ein Pulverslurry-Klarlack sein. Zu diesem Zweck müssen die Komponenten die vorstehend genannten Bedingungen erfüllen. Zusätzlich müssen sie so ausgewählt werden, daß die Pulverslurry-Teilchen  
15 in Wasser stabil dispergierbar sind.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe (B), d. h. das mengenmäßige Verhältnis ihrer Komponenten, kann breit variieren und richtet sich nach dem Eigenschaftsprofil der Klarlackschicht (B) und seiner  
20 Abstimmung auf das Eigenschaftsprofil der Klarlackschicht (C). Der Fachmann kann geeignete Zusammensetzungen aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln, wobei ihm der eingangs genannte Stand der Technik als Richtschnur dienen kann.

- 25 Die Herstellung des Beschichtungsstoffs (B) aus seinen Komponenten weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten. Im Falle von

Spritzlacken (B) werden hierzu beispielsweise Dissolver, im Falle von Pulverklarlacken oder Pulverslurry-Klarlacken (B) Extruder und Mühlen angewandt.

Der dritte wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ist  
5 die Basislacksschicht (A).

Die Basislacksschicht (A) ist herstellbar aus einem Beschichtungsstoff (A), vorzugsweise einem wäßrigen Beschichtungsstoff (A), insbesondere einem Wasserbasislack (A), und ist der farb- und/oder effektgebende Bestandteil der  
10 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung.

Der erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Wasserbasislack (A) enthält bekanntermaßen die folgenden wesentlichen Komponenten in Wasser dispergiert:

- 15 (A1) mindestens ein anionisch und/oder nicht ionisch stabilisiertes Polyurethan und  
(A2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment.

Beispiele geeigneter farb- und/oder effektgebender Pigmente (A2) sind  
20 Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (A2) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete  
25 organische farbgebende Pigmente (A2) sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff organische und anorganische Füllstoffe (A3) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie  
5 Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des weiteren Lackadditive (A4) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen.

10

Beispiele geeigneter Additive (A4) sind UV-Absorber; Radikalfänger; Katalysatoren für die Vernetzung, insbesondere metallorganische Verbindungen, vorzugsweise Zinn und/oder wismutorganische Verbindungen oder tertiäre Amine; reaktive und inerte Nanopartikel wie sie beispielsweise in der Patentschrift EP-A-0 832 947  
15 beschrieben werden; kolloidale Metallhydroxide, welche blockierte Isocyanatgruppen aufweisen, wie sie beispielsweise in der Patentschrift EP-A-0 872 500 beschrieben werden; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Haftvermittler; Verlaufmittel oder filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate.

20 Insbesondere kann als Additive (A4) mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv verwendet werden. Beispiele geeigneter rheologiesteuernender Additive (A4) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie  
25 Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid,

Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuernde Additive (A4) Polyurethane und/oder Schichtsilikate eingesetzt.

5

Außerdem kann der Wasserbasislack (A), wenn er nicht nur durch physikalische Trocknung ausgehärtet werden soll, mindestens ein Vernetzungsmittel (A5) in wirksamen Mengen enthalten.

- 10 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (A5) sind die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (B2), welche für die Verwendung in Einkomponenten(1K)-Klarlacken geeignet sind. Wird der Wasserbasislack (A) als ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlack ausgelegt, enthält er die vorstehend beschriebenen reaktiven Vernetzungsmittel (B2).

15

- Zahlreiche Beispiele geeigneter anionisch und/oder nicht ionisch stabilisierter Polyurethane sowie zahlreiche Beispiele geeigneter Zusammensetzungen von Wasserbasislacken (A) gehen aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 25 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 hervor.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der Wasserbasislacke (A) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden durch Vermischen der Komponenten in geeigneten Mischaggregaten wie Dissolvern.

- 5 Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung kann nach den unterschiedlichsten Verfahren hergestellt werden. Von Vorteil ist es, sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von dem zu beschichtenden Substrat. Das  
10 Substrat kann aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas oder Papier bestehen oder diese Stoffe als Verbunde enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Automobilkarosserieteile, industrielle Bauteile oder Container aus Metall.

- Das Substrat kann mit einer Grundierung versehen sein. Im Falle von Kunststoffen  
15 handelt es sich um eine sogenannte Hydrogrundierung, welche vor der Applikation des Basislackes (A), insbesondere des Wasserbasislackes (A), ausgehärtet wird. Im Falle von Metallen, insbesondere Automobilkarosserieteilen, handelt es sich um übliche und bekannte ausgehärtete Elektrotauchlacke, auf die ein Füller appliziert und eingebrannt wird.

20

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird der Basislack (A) in einem Verfahrensschritt (I) auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und zwischengetrocknet (Verfahrensschritt II), indes nicht ausgehärtet.

- 25 In einem Verfahrensschritt (III) wird auf die Oberfläche der Basislacksschicht (A) ein erster Klarlack (B) aufgetragen, welcher später die Zwischenschicht bildet.

Im Verfahrensschritt (IV) werden die Schichten (A) und (B) gemeinsam ausgehärtet (Naß-in-naß-Verfahren). Hierbei kann die Schicht (B) je nach ihrer Zusammensetzung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung ausgehärtet werden. Was die thermische Härtung betrifft, richtet sich die Einbrenntemperatur vor allem danach, ob  
5 die Beschichtungsstoffe (A) und (B) Einkomponenten(1K)- oder Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Systeme sind. Im Falle von Einkomponenten(1K)-Systemen werden im allgemeinen Einbrenntemperaturen oberhalb 120 °C angewandt. Im Falle von Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Systemen liegen die Einbrenntemperaturen  
10 üblicherweise unter 100 °C, insbesondere unter 80 °C.

Erfindungsgemäß wird auf die Oberfläche der Klarlackschicht (B) im Verfahrensschritt (V) die stoffliche hiervon verschiedene Klarlackschicht (C) appliziert und im Verfahrensschritt (VI) ausgehärtet. Üblicherweise werden hierbei  
15 Einbrenntemperaturen von 120 bis 150 °C angewandt.

Erfindungsgemäß kann aber die zweite Klarlackschicht (C) auch naß-in-naß aufgetragen werden, um dann mit der ersten Klarlackschicht (B) und der Basislackschicht (A) eingebrannt zu werden.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Beschichtungsstoffe (A), (B) und (C) durch übliche Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen auf die Substrate aufgebracht werden. Für die Aushärtung der einzelnen Schichten können die üblichen und bekannten Methoden  
25 wie Erhitzen in einem Umluftofen, Bestrahlen mit IR-Lampen sowie gegebenenfalls mit UV-Lampen angewandt werden.

Innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann die Dicke der einzelnen Schichten (A), (B) und (C) breit variieren. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Basislacksschicht (A) eine Dicke von 5 bis 25  $\mu\text{m}$ , insbesondere 7 bis 15  $\mu\text{m}$ , und die beiden Klarlacksschichten (B) und (C) insgesamt eine Dicke von 5 15 bis 120  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 40 bis 80  $\mu\text{m}$  und insbesondere 60 bis 70  $\mu\text{m}$  aufweisen. Hierbei kann das Verhältnis der Schichtdicken breit variieren, indes ist es auch aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil, wenn die Klarlacksschicht (B) die dickere der beiden Schichten ist.

10 Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung weist hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf. So ist sie frei von jeglichen Oberflächenstörungen wie Schrumpf (winkling). Sie ist von hervorragender Transparenz und Kratzfestigkeit. Delamination wegen mangelhafter Zwischenschichthaftung ist nicht zu beobachten. Die Etchbeständigkeit ist 15 hervorragend. Somit eignet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff (C) in hervorragender Weise dazu, sämtliche herkömmlichen Klarlackierungen zu veredeln, ohne daß beim Kunden größere Umstellungen der Lackieranlagen notwendig werden. Dies stellt einen weiteren besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen dar.

20

## Beispiele

### Herstellbeispiel 1

#### 25 Die Herstellung eines Vernetzungsmittels

In einem 4l-Edelstahlreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Ölheizung und einem Zulaufgefäß für das Blockierungsmittel wurden 41,76 Gewichtsteile



Vestanat<sup>R</sup> 1890 (Isocyanurat auf der Basis von Isophorondiisocyanat der Firma Creanova) und 20,76 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50 °C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 23,49 Gewichtsteile Diethylmalonat, 5,81 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßige zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs wurden nochmals 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung hinzugegeben. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von 5900 bis 6800 wurden 0,9 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 80 °C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von  $\geq 13.000$  wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50 °C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat wurde mit 2 Gewichtsteilen n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalte von 68 Gew.-% angelöst. Das so erhaltene blockierte Polyisocyanat wies einen Festkörpergehalt von 74,5 Gew.-% (eine Stunde; 130 °C) und eine Original-Viskosität von 41,6 dPas auf.

## Herstellbeispiel 2

### Die Herstellung eines Polyacrylats

20

In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus, 427,5 g n-Butylacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 450 g Styrol, 255 g Hydroxyethylacrylat, 165 g 4-Hydroxybutylacrylat und 22,5 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine

Initiatorlösung von 120 g t-Butylperethylhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiator dosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 60%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C, eine Säurezahl von 13 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 116 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> von 3,23 °C und eine Viskosität von 9 dPas (gemessen an der 60%igen Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

### Beispiel 1

#### 15 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Einkomponentenklarlacks

Ein erfindungsgemäßer Einkomponentenklarlack wurde aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen durch Vermischen hergestellt.

#### 20 Tabelle 1: Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Einkomponentenklarlacks

Bestandteile	Beispiel 1 (Gew.-Teile)
--------------	----------------------------

25

Polyacrylat gemäß Herstellbeispiel 2	43,4
--------------------------------------	------

Vernetzungsmittel	9,0
-------------------	-----

33

gemäß Herstellbeispiel 1

	Handelsübliches Butanol- verethertes Melamin-Form-	16,0
5	aldehyd-Harz (60%-ig in Butanol/Xylol)	
	Setalux® C91756	13,5
	(handelsübliches	
10	Thixotropierungsmittel der Firma Akzo)	
	Substituiertes Hydroxy-	0,6
	phenyltriazin (65 %ig in Xylol)	
15	(Cyagard® 1164 L)	
	Aminoethermodifizierter	0,8
	-2,2,6,6-Tetramethyl-	
	piperydinylester (Tinuvin® 123	
20	der Firma Ciba)	
	Byk® 390 (Byk Chemie)	0,05
	Byk® 310 (Byk Chemie)	0,15
25		
	Tego® LAG 502	0,2
	Butanol	11,4

34

Solventnaphtha®	2,5
Xylol	0,9
Butyldiglykolacetat	1,5

---

5     **SUMME**                     **100**

Der Klarlack des Beispiels 1 wies im DIN 4-Becher bei 21 °C eine Auslaufzeit von 46 s auf. Für die Applikation wurde er mit 8 Gewichtsteilen eines Verdünners (organisches Lösemittelgemisch) auf eine Auslaufzeit von 28 s eingestellt.

10

## Beispiel 2

### Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML

- 15     Zur Herstellung der Prüftafeln wurden nacheinander ein Elektrotauchlack (Trockenschichtdicke 22 µm) und ein Wasserfüller (FU63-9400 der Firma BASF Coatings AG) appliziert und eingebrannt (Trockenschichtdicke 30 µm). Hierbei wurde der Elektrotauchlack während 20 Minuten bei 170°C und der Füller während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt. Anschließend wurde ein blauer Wasserbasislack
- 20     (Wasser-Percolor-Basislack FW 05-513P der Firma BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 15 - 18 µm aufgetragen und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet.

- Anschließend wurden für das Beispiel 2 der Einkomponentenklarlack des Beispiels 1 (vgl. Tabelle 1) naß-in-naß appliziert und während 30 Minuten bei 135 °C
- 25     eingebrannt, so daß Trockenschichtdicken von 35 µm resultierten.

Die so erhaltenen Prüftafeln wurden ohne Zwischenschliff mit dem Überzugsklarlack URECLEAR® der Firma BASF Coatings AG (Spritzviskosität 25 s im DIN 4-

Auslaufbecher bei 22°C) überschichtet. Die resultierenden Klarlackschichten wurden während 20 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß Trockenschichtdicken von 20 µm resultierten.

- 5 Die Haftung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 2 wurde nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur nach dem Gitterschnitttest nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5] ermittelt. Es erfolgte keine Enthftung: Note GT0.
- 10 Des weiteren wurden die Haftungseigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 2 mit Hilfe des Gitterschnitttests nach Belastung mit Kondenswasser ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2. Sie untermauern erneut die Haftfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML.

15

**Tabelle 2: Kondenswasser-Konstantklimatest (KK-Test)<sup>a)</sup> und Haftungseigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML**

20

**Beispiel 2**

Haftung nach dem

Gitterschnitttest <sup>b)</sup> GT1

25

- a) übliches Verfahren zur Bewertung der Beständigkeit von Lackmaterialien gegenüber einer Belastung mit Dauerfeuchte (240 Stunden, 100% rel.

Feuchte, 40°C, Details in der von der BASF Coatings AG erhältlichen Prüfvorschrift MKK0001A, Ausgabe A/14.05.1996). Die Auswertung erfolgt eine Stunde nach Abschluß der Schwitzwasserbelastung.

- 5    b)    Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) nach 240 Stunden SKK und 24 Stunden Regeneration; Note 0 bis 5: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

Die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML auf den Prüftafeln wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A.  
10    Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer  
15    Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50 °C)  
20    bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer  
25    frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit

Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz (20°) nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

5 Vor der Beschädigung wiesen die Prüftafeln ein Glanz von 83,7 auf, der durch die Beschädigung lediglich um dGlanz 10,1 abnahm. Nach einer Zeit von 2 Stunden bei 40°C betrug der dGlanz nur noch 7,0, nach einer Zeit von 2 Stunden bei 60°C nur noch 6,0. Dies untermauert die hervorragende Kratzfestigkeit und das sehr gute Reflow-Verhalten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung.

10 Zusätzlich wurde die Kratzfestigkeit nach dem Sandtest bestimmt. Hierzu wurden die Lackoberfläche mit Sand belastet (20g Quarz-Silbersand 1,5-2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Es wurden die gleichen Prüftafeln wie oben im Bürstentest beschrieben verwendet. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher  
15 und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung.

20 Vor der Beschädigung wiesen die Prüftafeln ein Glanz von 83,7 auf, der durch die Beschädigung lediglich um dGlanz 19,1 abnahm. Nach einer Zeit von 2 Stunden bei 40°C betrug der dGlanz nur noch 17,8, nach einer Zeit von 2 Stunden bei 60°C nur noch 15,9. Dies untermauert erneut die hervorragende Kratzfestigkeit und das sehr  
25 gute Reflow-Verhalten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung.

Die Chemikalienbeständigkeit nach wurde nach dem BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) bestimmt. Er diente der Ermittlung der Beständigkeit von

Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen. Dabei wurde die Mehrschichtlackierung ML auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%ig, 10%ig, 36%ig; schweflige Säure 5 6%ig; Salzsäure 10%ig; Natronlauge 5%ig; VE (= vollentsalztes) Wasser – je 1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

10	Benotung	Aussehen
	0	kein Defekt
	1	leichte Markierung
	2	Markierung / Vermattung / keine Erweichung
	3	Markierung / Vermattung / Farbtonveränderung / Erweichung
15	4	Risse / beginnende Durchätzung
	5	Klarlack entfernt

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis in einer Notensumme für eine Temperatur festgehalten. Es resultierten die folgenden Werte:  
20 Summe 40°C: 0; Summe 50°C: 3; Summe 60°C: 7; und Summe 70°C: 19. Die Werte belegen die hohe Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML.



## Hochkratzfeste Mehrschichtlackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### Patentansprüche

5

1. Hochkratzfeste Mehrschichtlackierung auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat, enthaltend in dieser Reihenfolge übereinander liegend

10

(A) eine Basislackschicht,

(B) eine erste Klarlackschicht als Zwischenschicht und

(C) eine zweite Klarlackschicht als oberste Schicht,

15

dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Klarlackschicht (C) herstellbar ist aus einem Beschichtungsstoff (C), enthaltend

20

(C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11), insbesondere Carbamatgruppe (C11), der Formeln:



und

25

(C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11) Vernetzungsreaktionen eingehen.

2. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten Mehrschichtlackierung, das mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

5 (I) Applikation eines Basislacks (A) auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,

(II) Zwischentrocknen des applizierten Basislacks (A),

10 (III) Applikation eines ersten Klarlacks (B),

(IV) gemeinsames Aushärten der in den Verfahrensschritten (I) und (III) applizierten Schichten (A) und (B) (Naß-in-naß-Verfahren),

15 dadurch gekennzeichnet, daß

(V) auf die im Verfahrensschritt (IV) ausgehärtete Klarlackschicht (B) eine stofflich hiervon verschiedene zweite Klarlackschicht (C), enthaltend

20 (C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11), insbesondere Carbamatgruppe (C11), der Formeln:

25  $\text{-O-(CO)-NH}_2$   $\text{-O-(CO)-NH-(CO)-NH}_2$

und

(C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe Vernetzungsreaktionen eingehen;

5 appliziert und

(VI) ausgehärtet wird.

3. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten Mehrschichtlackierung, das  
10 mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

(I) Applikation eines Basislacks (A) auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,

15 (II) Zwischentrocknen des applizierten Basislacks (A) und

(III) Applikation eines ersten Klarlacks (B),

dadurch gekennzeichnet, daß

20

(IV) der applizierte Klarlack (B) zwischengetrocknet wird und

(V) auf die zwischengetrocknete Klarlackschicht (B) eine stofflich hiervon verschiedene zweite Klarlackschicht (C), enthaltend

25

(C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer seitenständigen Carbamatgruppe und/oder

Allophanatgruppe (c11), insbesondere Carbamatgruppe (C11),  
der Formeln:



5

und

10

(C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2  
funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe  
und/oder Allophanatgruppe Vernetzungsreaktionen eingehen;

appliziert wird, wonach

15

(VI) die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam eingebrannt werden.

20

4. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach Anspruch 1 und das  
Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Oligomer und/oder Polymer (C1) ein Copolymerisat von ethylenisch  
ungesättigten Monomeren ist.

25

5. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach Anspruch 4 und das  
Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens  
eines der ethylenisch ungesättigten Monomeren eine Carbamatgruppe  
und/oder eine Allophanatgruppe (c11) enthält.

6. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1, 4  
oder 5 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch

gekennzeichnet, daß die Carbamatgruppe und/oder die Allophanatgruppe (c11) durch polymeranaloge Reaktionen in die Oligomeren und/oder Polymeren (C1) eingeführt werden.

- 5 7. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 6 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel (C2) mindestens ein Aminoplastharz, ein Polysiloxan, eine Verbindung mit mindestens einer cyclischen Carbonatgruppe und/oder Polyanhydrid, insbesondere ein
- 10 Aminoplastharz, ist.
8. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 7 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff (C) mindestens eine
- 15 gegebenenfalls blockierte Säure als Vernetzungskatalysator (C3) enthält.
9. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 8 oder das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff (C) mindestens eine Verbindung
- 20 (C4) mit mindestens einer Epoxidgruppe enthält.
10. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung und das Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung (C4) um ein Poly(meth)acrylat mit seitenständigen Epoxidgruppen handelt.
- 25 11. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 10 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch

gekennzeichnet, daß die erste Klarlackschicht (B) herstellbar ist aus einem Beschichtungsstoff (B), enthaltend

- 5 (B1) mindestens ein Bindemittel mit funktionellen Gruppen (b11), welche mit den funktionellen Gruppen (b21) der Vernetzungsmittel (B2) Vernetzungsreaktionen eingehen, und
- 10 (B2) mindestens ein Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen (b21), welche mit den funktionellen Gruppen (b11) der Bindemittel (B1) Vernetzungsreaktionen eingehen (Prinzip der komplementären Gruppen).
12. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung oder das Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den funktionellen Gruppen (b11) um Thio -, Amino-, Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy - und/oder (Meth)acrylatgruppen und bei den funktionellen Gruppen (b21) um Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare ethylenisch ungesättigte Gruppen handelt.
- 20
13. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung und das Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff (B) ein Einkomponenten(1K)-Klarlack, ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlack, ein Pulverklarlack oder ein Pulverslurry-Klarlack ist.
- 25

5

14. Die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung und das Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff (B) physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, härtbar ist.
15. Substrate, insbesondere Bauteile für Automobilkarosserien, enthaltend die hochkratzfeste Mehrschichtlackierung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 14 und/oder die gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 14 hergestellte hochkratzfeste Mehrschichtlackierung.

## Hochkratzfeste Mehrschichtlackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### Zusammenfassung

5

Hochkratzfeste Mehrschichtlackierung auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat, enthaltend in dieser Reihenfolge übereinander liegend

(A) eine Basislackschicht,

10

(B) eine erste Klarlackschicht als Zwischenschicht und

(C) eine zweite Klarlackschicht als oberste Schicht,

15 dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Klarlackschicht (C) herstellbar ist aus einem Beschichtungsstoff (C), enthaltend

(C1) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer  
seitenständigen Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11),  
20 insbesondere Carbamatgruppe (C11), der Formeln:



und

25

(C2) mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen (c21), welche mit der Carbamatgruppe und/oder Allophanatgruppe (c11) Vernetzungsreaktionen eingehen;



sowie ein Verfahren zur Herstellung hochkratzfester Mehrschichtlackierungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00837

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 639 554 A (MCGEE JOHN D ET AL) 17 June 1997 (1997-06-17) the whole document	1
P, A	WO 99 08808 A (HOLZAPFEL KLAUS ; BASF COATINGS AG (DE); WONNEMANN HEINRICH (DE)) 25 February 1999 (1999-02-25) page 35, line 27 - page 36, line 16	1
A	& ZA 9 807 296 A (BASF COATINGS AG) 22 February 1999 (1999-02-22)	1
P, A	WO 99 57207 A (BASF CORP) 11 November 1999 (1999-11-11) the whole document	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2000

Date of mailing of the international search report

16/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00837

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5639554 A	17-06-1997	US 5559195 A	24-09-1996
		AU 692002 B	28-05-1998
		AU 4057395 A	27-06-1996
		BR 9505974 A	23-12-1997
		CA 2164903 A	22-06-1996
		CN 1133330 A	16-10-1996
		EP 0718332 A	26-06-1996
		JP 9025458 A	28-01-1997
WO 9908808 A	25-02-1999	DE 19735540 C	01-04-1999
		ZA 9807296 A	22-02-1999
WO 9957207 A	11-11-1999	US 6045872 A	04-04-2000
		AU 4386599 A	23-11-1999

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/00837

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 639 554 A (MCGEE JOHN D ET AL) 17. Juni 1997 (1997-06-17) das ganze Dokument	1
P, A	WO 99 08808 A (HOLZAPFEL KLAUS ; BASF COATINGS AG (DE); WONNEMANN HEINRICH (DE)) 25. Februar 1999 (1999-02-25) Seite 35, Zeile 27 - Seite 36, Zeile 16	1
A	& ZA 9 807 296 A (BASF COATINGS AG) 22. Februar 1999 (1999-02-22)	1
P, A	WO 99 57207 A (BASF CORP) 11. November 1999 (1999-11-11) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

**INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu den Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 00/00837**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied( r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5639554 A	17-06-1997	US 5559195 A	24-09-1996
		AU 692002 B	28-05-1998
		AU 4057395 A	27-06-1996
		BR 9505974 A	23-12-1997
		CA 2164903 A	22-06-1996
		CN 1133330 A	16-10-1996
		EP 0718332 A	26-06-1996
		JP 9025458 A	28-01-1997
WO 9908808 A	25-02-1999	DE 19735540 C	01-04-1999
		ZA 9807296 A	22-02-1999
WO 9957207 A	11-11-1999	US 6045872 A	04-04-2000
		AU 4386599 A	23-11-1999



11